

LAPG Rec'd PCT/PTO 28 AUG 2006

Japanese Patent Laid-open No. HEI 2-173009 A

Publication date : July 4, 1990

Applicant : Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

Title : Modified propylene polymer

5

2. Scope of Claim for Patent

1) A modified propylene polymer obtained by randomly binding an unsaturated carboxylic acid derivative component, which is derived from an unsaturated carboxylic acid having 3 to 10 carbon atoms, an acid anhydride thereof or an ester thereof, to a propylene polymer, in which

(A) an α -olefin component, which is derived from α -olefin containing a propylene component in an amount of 90 to 100 mol%, an ethylene component in an amount of 0 to 10 mol%, and having 4 to 20 carbon atoms, is present in an amount of 0 to 10 mol%;

(B) a melting point [Tm] measured by a differential scanning calorimeter falls within the range of:

$$70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

where P is the content (mol%) of the propylene component in the polymer, wherein

(C) the unsaturated carboxylic acid derivative component is present in an amount of 0.01 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the propylene polymer; and

(D) an intrinsic viscosity $[\eta]$ of the modified propylene polymer measured at 135°C in decalin falls within the range of 0.1 to 3 dl/g.

30

The melting point was measured by a DSC apparatus of Perkin Elmer-7 type using a sample (amount: about 2.5 mg)

at a temperature raising rate of 10°C/minute.

The propylene polymer to be used in the present invention desirably contains a soluble component in boiled n-pentane in an amount of 5 wt% or less, preferably 3 wt%
5 or less, and further preferably, 2 wt% or less.

Furthermore, the propylene polymer to be used in the present invention desirably contains an insoluble component in boiled trichloroethylene in an amount of 5 wt% or less, preferably 3 wt% or less, and further preferably, 1 wt% or
10 less.

The amount of the insoluble component in boiled trichloroethylene and the amount of the soluble component in boiled n-heptane were determined by placing a pulverized sample pieces (about 3 g) in a cylindrical filter,
15 performing extraction with 180 ml of a solvent by a Soxhlet extractor for 5 hours, dehydrating the extraction residue in a vacuum drier until it reaches a constant weight to obtain the weight, and calculating the difference of the weight from the initial weight of the sample.

20 The aforementioned propylene polymer to be used in the present invention can be produced by polymerizing propylene alone or copolymerizing propylene and ethylene and/or α -olefin in the presence of a catalyst composed of

(A) a hafnium or zirconium compound having a
25 multidentate compound, in which at least two groups selected from a cycloalkadienyl group or its substituents are bonded via a lower alkylene group, as a ligand; and

(B) aluminoxane.

The catalyst component [A] to be used in the present
30 invention is a hafnium or zirconium compound having a multidentate compound, as a ligand, in which at least two groups selected from a cycloalkadienyl group or its substituents, more specifically, selecting from the group

consisting of an indenyl group, substituted indenyl group, and partially hydrogenated indenyl group, are bonded via a lower alkylene group. As the hafnium compound, the following compounds can be exemplified.

5

The melting point [T_m] of the modified propylene polymer according to the present invention measured by a differential scanning calorimeter falls within the range of:

$$70 < T_m < 153 - 5.5(100 - P)$$

Preferably

$$90 < T_m < 148 - 5.5(100 - P)$$

where P is the content (mol%) of the propylene component in the polymer.

Since the modified propylene polymer according to the present invention exhibits good solubility in a solvent such as trichloroethylene, toluene, and cyclohexane, the modified propylene polymer dissolved in such a solvent can be used as a coating agent for various substrates such as a metal, polyolefin, and glass, a surface preparation agent for an inorganic filler and glass fiber, an adhesive agent and a paint.

Furthermore, the modified propylene polymer according to the present invention can be used by processing it through extrusion molding, injection molding, hollow molding, and vacuum molding into various types of molded products such as a film, sheet, hollow bottle, and pipe in the same manner as in a general propylene polymer or copolymer. For such various usages, a stabilizer, antioxidant, UV absorber, pigment, dye and various types of fillers can be appropriately added.

The modified propylene polymer according to the

present invention can be used by blending it with other resins and rubbers as an improver for them. For example, the modified propylene polymer can be used by blending it with polyethylene, polypropylene, poly-4-methyl-1-pentene, 5 ethylene-propylene copolymer, ethylene-1-butene copolymer and the like.

The coating properties, adhesiveness and printing properties of various types of molded products such as a film, sheet, tube, pipe, and hollow bottle obtained from 10 these compositions by general molding methods can be also improved by a solvent. The same effects can be generally observed in the case that amorphous copolymer rubber is blended. However, this case has a drawback in that the mechanical strength and hardness of the composition after 15 blending it decreases. In contrast, the composition having the modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention blended therein is free from such a drawback since it still has crystallinity.

20 Effect of the Invention

According to the present invention, it is possible to obtain a modified propylene polymer exhibiting good solubility in a solvent such as toluene and trichloroethylene, and used as a surface preparation agent, 25 adhesive agent, paint, or the like.

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報(A) 平2-173009

⑫ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)7月4日
C 08 F 8/46 MHW 7921-4J
210/06

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 変性プロピレン系重合体
⑮ 特 願 昭63-328735
⑯ 出 願 昭63(1988)12月26日
⑰ 発 明 者 筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称
変 性 プ ロ ピ レ ン 系 重 合 体
2. 特許請求の範囲
1) (A) プロピレン成分が90～100モル%
の量で、エチレン成分が0～10モル%
の量で、かつ炭素数が4～20である
α-オレフィンから導かれるα-オレ
フィン成分が0～10モル%の量で存在
し、
(B) 示差走査熱量計によって測定した融点
[T_m]が、
70 < T_m < 155-5.5(100-P)
(式中Pは重合体中のプロピレン成分含量(モル
%)である)の範囲にある、
プロピレン系重合体に、炭素数が3～10の不
飽和カルボン酸またはその酸無水物あるいはその
エステルから導かれる不飽和カルボン酸誘導体成
分がランダムに結合した変性プロピレン系重合体

であって、
(C) 不飽和カルボン酸誘導体成分は、プロ
ピレン系重合体100重量部に対して
0.01～20重量部の量で存在し、
(D) 該変性プロピレン系重合体の135℃
のデカリン中で測定した極限粘度[η]
が0.1～3 dl/gの範囲にある
ことを特徴とする変性プロピレン系重合体。
3. 発明の詳細な説明
発明の技術分野
本発明は、変性プロピレン系重合体に関し、さ
らに詳しくは、トリクロロエチレンなどの溶剤に
対する溶解性が良好であって、表面処理剤、接着
剤あるいは塗料などとして用いられる変性プロピ
レン系重合体に関する。
発明の技術的背景ならびにその問題点
従来、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオ
レフィン系重合体が、不飽和カルボン酸またはそ
の酸無水物などによってグラフト変性された変性
オレフィン系重合体は、樹脂の改質剤、接着性付

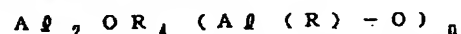
与剤などの用途に利用されている。

ところで従来公知の変性オレフィン系重合体特に変性プロピレン系重合体は、通常固体状であるため、トルエン、トリクロロエチレンなどの有機溶剤に溶解させて変性オレフィン系重合体溶液として、表面処理剤、接着剤あるいは塗料などに用いられている。しかしながら従来公知の変性オレフィン系重合体は、トルエン、トリクロロエチレンなどの有機溶剤に必ずしも溶解性が良好であるとはいえない。また、有機溶剤に対する溶解性を改良するには、プロピレンに対するエチレンあるいは α -オレフィンの共重合量を増加させればよいが、もしエチレンあるいは α -オレフィンの共重合量を増加させると耐ブロッキング性および剛性に劣ってしまう。したがって上記のような有機溶剤に対する溶解性の良好な、また耐ブロッキング性に優れた変性プロピレン系重合体の出現が望まれている。

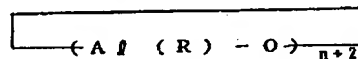
ところで変性プロピレン系重合体のベースとなるプロピレン系重合体を製造するには、一般にチ

タニウムまたはバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合触媒が用いられてきたが、近年、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式
(シクロペンタジエニル)₂ Me R Ha Z
[ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁ ~ C₈のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Ha Zはハロゲンである]で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式



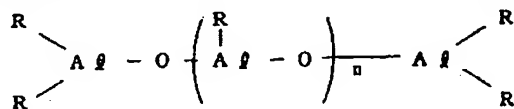
[ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4 ~ 20の数である]で表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式



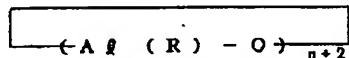
[ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである]で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触

媒の存在下、エチレンおよびC₃ ~ C₁₂の α -オレフィンの1種または2種以上を-50 ~ -200℃の温度で重合させる方法が記載されている。同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の α -オレフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行うべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式、



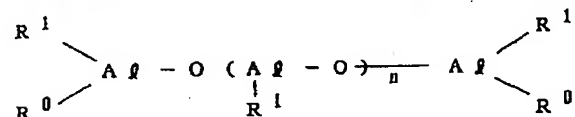
[ここで、nは2 ~ 40であり、RはC₁ ~ C₈]で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



[ここで、nおよびRの定義は上記と同じである]で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シク

ロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行なうと、1gの遷移金属当たりかつ1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



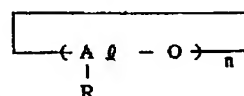
[ここで、R¹はC₁ ~ C₁₀アルキルであり、R⁰はR¹であるかまたは結合して-O-を表わす]で表わされるアルミノオキサン化合物をまずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンとC₃ ~ C₁₂の α -オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種

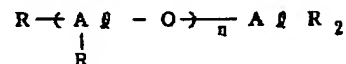
以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアルミノオキサン(b)の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドと、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルミノオキサンを触媒としてエチレン、プロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平

均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布(M_v/M_n)4.57およびプロピレン成分20.6%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、または炭素数3以上の α -オレフィンと共にメタロセンと下記式



【ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である】で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



【ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである】で表わされる環状アルミノオキサンとを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンを含む触媒系を用いることにより、巾広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと $C_3 \sim C_{10}$ の α -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布(M_v/M_n)2~50を有することが記載されている。

また、特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコン-キレート化合物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合すると、アイソタクチック度の高いポリプロピレンが得られることが記載されている。

さらに、J. Am. Chem. Soc., 109, 8544(1987)には、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライドまたはその水素化物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合すると、高分子量のアイソタクチックポリプロピレンが生成し、その分子量分布(M_v/M_n)は2.1~2.4と狭いことが記載されている。

一方、特開昭63-14,2005号公報には、テトラメチルエチレンビス(シクロペンタジエニル)チタンクロライドとアルミノオキサンとからなる触媒系により、 M_v/M_n が5.0~14.9のステレオブロックポリプロピレンが得られることが記載されている。ここで得られるプロピレンはアイソタクチック連鎖長が短くゴム状のポリマーである。

本発明者らは、特定のハフニウムまたはジルコニウム化合物とアルミノオキサンとからなるオレフィン重合触媒の存在下に、プロピレンを単独重合させるかあるいはプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンとを共重合させ

て得られるプロピレン系重合体を、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性すれば、トルエン、トリクロロエチレンなどの有機溶剤に対する溶解性および耐ブロッキング性の良好な変性プロピレン系重合体が見出されて本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような点に鑑みてなされたものであって、トルエン、トリクロロエチレンなどの溶剤に対する溶解性および耐ブロッキング性が良好であって、表面処理剤、接着剤あるいは塗料などとして用いられる変性プロピレン系重合体を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る変性プロピレン系重合体は、

- (A) プロピレン成分が90～100モル%の量で、エチレン成分が0～10モル%の量で、かつ炭素数が4～20である α -オレフィンから導かれる α -オレフィン成分が0～10モル%の量で存在し、

本発明に係る変性プロピレン系重合体のベースとなるプロピレン系重合体についてまず説明すると、このプロピレン系重合体では、プロピレン成分は90～100モル%好ましくは95～100モル%の量で存在し、エチレン成分は0～10モル%好ましくは0～5モル%の量で存在し、かつ炭素数4～20の α -オレフィンから導かれる α -オレフィン成分は0～10モル%好ましくは0～8モル%の量で存在している。

プロピレン成分が100モル%であるプロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体である。またエチレン成分が0モル%であるプロピレン系共重合体は、プロピレンと炭素数4～20の α -オレフィンからなるプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。さらに炭素数4～20の α -オレフィンから導かれる α -オレフィン成分が0モル%であるプロピレン系共重合体は、プロピレン・エチレンランダム共重合体である。

さらにまたエチレン成分および α -オレフィン成分がいずれも0モル%ではないプロピレン系共

- (B) 示差走査熱量計によって測定した融点 $[T_m]$ が、

$$70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

(式中Pは重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にある、

プロピレン系重合体に、炭素数が3～10の不飽和カルボン酸またはその酸無水物あるいはそのエステルから導かれる不飽和カルボン酸誘導体成分がランダムに結合した変性プロピレン系重合体であって、

- (C) 不飽和カルボン酸誘導体成分は、プロピレン系重合体100重量部に対して0.01～20重量部の量で存在し、

- (D) 該変性プロピレン系重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～3 dl/gの範囲にある

ことを特徴としている。

発明の具体的説明

以下本発明に係る変性プロピレン系重合体について具体的に説明する。

重合体は、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。

上記のようなプロピレン系重合体において、プロピレン成分が90モル%未満であると、このプロピレン系重合体を不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性して得られる変性プロピレン系重合体は耐ブロッキング性が低下する傾向が生じる。

本発明で用いられる炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。このうち特に1-ブテンが好ましい。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体あるいはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、示差走査熱量計によって測定した融点 $[T_m]$ が、

$$70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

好ましくは

$$90 < T_m < 150 - 5.5 (100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にある。

なお本発明では、示差走査熱量計(DSC)を用いて、プロピレン系重合体を200℃で5分間放置した後、10℃/分の速度で20℃まで冷却し、次いで20℃で5分間放置した後、10℃/分の速度で20℃から200℃まで測定して得られる最大吸熱ピークの温度(T_m)を、プロピレン系重合体の融点とした。

また本発明で用いられるプロピレン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で求めた分子量分布(M_v/M_n)は、3.5以下好ましくは3以下特に好ましくは2.5以下の範囲にある。

なお M_v/M_n 値は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィ」に準拠して下記のようにして行なった。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ精製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量

(ニ) 温度 140℃

(ホ) 流速 1 ml/分

融点の測定はPerkin Elmer-7型のDSC装置を用い、サンプル量約2.5mgおよび昇温速度10℃/分で測定した。

本発明で用いられるプロピレン系重合体は、沸騰n-ペンタンへの可溶部量が5重量%以下好ましくは3重量%以下さらに好ましくは2重量%以下であることが望ましい。

さらに本発明で用いられるプロピレン系重合体は、沸騰トリクロロエチレンに対する不溶部量が5重量%以下好ましくは3重量%以下さらに好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

沸騰トリクロロエチレン不溶分量および沸騰n-ペンタン可溶分量は、細かく粉砕した試料約3gを円筒濾紙に入れ、180mlの溶媒を用い、ソックスレー抽出器で5時間抽出し、抽出残分を真空乾燥器で恒量になるまで乾燥してその重量を求め、原試料との重量差によって算出した。

上記のような本発明で用いられるプロピレン系

MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとEV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02重量%とする。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w を算出し、 M_w/M_n 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

[サンプル調製]

(イ) 試料を0.1重量%となるようにo-ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分散する。

(ロ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間攪拌し、溶解させる。

(ハ) その溶液をGPCにかける。

[GPC測定条件]

次の条件で実施した。

(イ) 装置 Waters社製(150C-ALC/GPC)

(ロ) カラム 東洋ソーダ製(GMHタイプ)

(ハ) サンプル量 400 μ l

重合体は、

(A) シクロアルカジェニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウムまたはジルコニウム化合物、および

(B) アルミノオキサン

から形成される触媒の存在下に、プロピレンを単独重合させるか、あるいはプロピレンとエチレンおよび/または α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

本発明において使用される触媒成分[A]は、シクロアルカジェニル基またはその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウムまたはジルコニウム化合物である。該ハフニウム化合物としては次の化合物を例示することができる。

エチレンビス(インデニル)ジメチルハフニウ

ム、

エチレンビス(インデニル)ジエチルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)ジフェニルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)エチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノプロミド、

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルハフニウム、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン

デニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

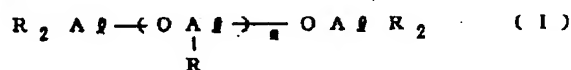
エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

該ジルコニウム化合物としては、上記ハフニウ

ム金属をジルコニウム金属に置換えた化合物を例示できる。

本発明の方法において使用される触媒成分[B]はアルミノオキサンである。触媒成分として使用されるアルミノオキサンとして一般式(I)および一般式(II)



で表わされるオキシ有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、(RはR₁は同一であってもよく、異なってもよく、)Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5以上の整数である。該アルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有す

る塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの他炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水、水蒸気または氷を作用させる方法。

なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

上記のようなハフニウム化合物は、重合反応系内の該ハフニウム原子の濃度として通常は $10^{-8} \sim 10^{-2}$ グラム原子/g、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子/gの量で用いられることが望ましい。

また上記のようなアルミノオキサンは、反応系内のアルミニウム原子に換算して $10^{-4} \sim 10^{-1}$ グラム原子/g、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子/gの量で用いられることが望

ましい。

重合温度は $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

上記のようなオレフィンの重合は、通常、気相であるいは液相で行なわれる。液相重合においては、不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自身を溶媒とすることもできる。

炭化水素媒体として、具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが用いられる。

重合圧力は、通常常圧ないし 100 kg/cm^2 、好ましくは常圧ないし 50 kg/cm^2 の条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方

法においても行なうことができる。重合体の分子量は水素および/または重合温度によって調節することができる。

上記のようなプロピレン系重合体を、炭素数が $3 \sim 10$ の不飽和カルボン酸またはその酸無水物あるいはそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体で変性することによって、本発明に係る変性プロピレン系重合体を得られる。

このような変性プロピレン系重合体では、不飽和カルボン酸誘導体成分は、プロピレン系重合体 100 重量部に対して $0.01 \sim 20$ 重量部好ましくは $0.05 \sim 15$ 重量部とくに好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量部の量で存在している。不飽和カルボン酸誘導体成分の量が 0.01 重量部未満であるか、または 20 重量部を超えると接着付与性が低下する傾向が生じる。

本発明における不飽和カルボン酸誘導体成分量は、元素分析(炭素分析)により測定される。

ベースとなるプロピレン系重合体を変性する際には、不飽和カルボン酸またはその酸無水物ある

いはそのエステルが用いられるが、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,8-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,8-ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,8-ジカルボン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸のエステルなどが用いられる。

上記のようにして得られる変性プロピレン系重合体は、 135°C でのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 3\text{ dl/g}$ 好ましくは $0.2 \sim 2.5\text{ dl/g}$ の範囲にあることが望ましい。

変性プロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 dl/g 未満であると、耐ブロッキング性に劣る傾向が生じ、一方 3 dl/g を超えると、溶剤への溶解性に劣る傾向が生じる。

上記のような変性プロピレン系重合体を製造するには、ベースとなるプロピレン系重合体と、不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、加熱条件下でラジカル開始剤の存在下に反応させればよい。

この反応は、具体的には、プロピレン系重合体に不飽和カルボン酸またはその誘導体を少しずつ逐次添加するか、または不飽和カルボン酸またはその誘導体にプロピレン系重合体を少しずつ逐次添加するか、あるいはプロピレン系重合体と不飽和カルボン酸またはその誘導体とを一括して混合して行なうことができる。

上記のような変性反応は、溶媒の存在下に行なうこともできるし、また溶媒の不存在下に行なうこともできる。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタ

ン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、シメン、ジイソプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、プロモベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素などを例示することができる。

上記のような変性反応の温度は、通常50～250℃好ましくは60～200℃であり、反応時間は通常15分～20時間好ましくは0.5～10時間程度である。また変性反応は、常圧、加圧いずれの条件下においても実施することができる。

反応に供給される不飽和カルボン酸またはその誘導体の割合は、該プロピレン系重合体の100重量部に対して通常は0.2～100重量部、好ましくは0.5～50重量部の範囲である。

-ジ-*tert*-ブチルペルオキシ-ヘキシン-3、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシドなどが好ましい。

上記のような本発明に係る変性プロピレン系重合体は、トルエン、トリクロロエチレン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの有機溶媒に対する溶解性、従来の公知の変性プロピレン系重合体と比較して良好である。たとえば、本発明に係る変性プロピレン系重合体を沸騰トリクロロエチレンで抽出した際、不溶分量は5重量%以下、好ましくは3重量%以下、とくに好ましくは1重量%以下である。該沸騰トリクロロエチレン不溶分量は、たとえば細かく粉砕した試料約3gを円筒濾紙に入れ、180mlの溶媒を用い、ソックスレー抽出器で5時間抽出し、抽出残分を真空乾燥器で恒量になるまで乾燥してその重量を求め、原試料との重量差によって求めることができる。

また、本発明の変性プロピレン系重合体を沸騰*n*-ペンタンで抽出した際、可溶分量は5重量%以下、好ましくは3重量%以下、とくに好ましくは

前記変性反応において使用されるラジカル開始剤として、代表的なものは、有機過酸化物であり、さらに、具体的には、アルキルペルオキシド、アリールペルオキシド、アシルペルオキシド、アロイルペルオキシド、ケトンペルオキシド、ペルオキシカーボネート、ペルオキシカルボキシレート、ヒドロペルオキシド等がある。アルキルペルオキシドとしては、ジイソプロピルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルペルオキシ-ヘキシン-3など、アリールペルオキシドとしては、ジクミルペルオキシドなど、アシルペルオキシドとしては、ジラウロイルペルオキシドなど、アロイルペルオキシドとしては、ジベンゾイルペルオキシドなど、ケトンペルオキシドとしては、メチルエチルケトンヒドロペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドなど、ヒドロペルオキシドとしては、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどを挙げるることができる。これらの中では、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-

2重量%以下である。該沸騰*n*-ペンタン可溶分量は、上記沸騰トリクロロエチレン不溶分量と同様の操作で求めることができる。

また、本発明に係る変性プロピレン系重合体の示差走査熱量計によって測定した融点 $[T_m]$ は、 $70 < T_m < 153 - 5.5(100 - P)$ 好ましくは

$$90 < T_m < 148 - 5.5(100 - P)$$

(式中、Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にある。

また本発明の変性プロピレン系重合体は、トリクロロエチレン、トルエン、シクロヘキサン等の溶剤に対する溶解性が良好であるため、このような溶剤に溶解させ、各種基材、たとえば金属、ポリオレフィン、ガラス等の被覆剤、無機フィラー、ガラス繊維などの表面処理剤、接着剤、塗料などに使用することができる。

さらに、本発明の変性プロピレン系重合体は、また通常のプロピレン重合体または共重合体と同様に、押出成形、射出成形、中空成形、真空成形

などによってフィルム、シート、中空ビン、管、各種成形品に成形して利用することができる。このような種々の用途において、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、各種充填剤などを適宜配合することができる。

本発明の変性プロピレン系重合体は、また他の樹脂やゴムの改質剤として多くの樹脂やゴムに配合して用いることもできる。たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体などとブレンドして使用することができる。

通常の成形法によって得られたこれからの組成物のフィルム、シート、チューブ、パイプ、中空ビン等各種成形品の溶剤による塗着性、接着性、印刷性等を改良することもできる。一般に同様の効果が無定形の共重合ゴムをブレンドした場合にも認められるものの、この場合、ブレンド後の組成物の機械的強度や硬度が低下するなどの欠点を有するが、本発明の変性プロピレン系重合体を

ブレンドした組成物の場合は、まだ結晶性を有しているためこのような欠点がない。

発明の効果

本発明によれば、トルエン、トリクロロエチレンなどの溶剤に対する溶解性が良好であって、表面処理剤、接着剤あるいは塗料などとして用いられる変性プロピレン系重合体を得られる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例 1

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレーブに室温下トルエン500 mlとプロピレン3モル、さらにメチルアルミノオキサンをAℓ原子換算で5ミリグラム原子装入した。その後、45℃に重合系内を昇温し、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 1.25×10^{-3} ミリモル添加し、50℃で0.5時間重合を行なった。重合の停止は、メタノールを重合系に添加することによって行なった。得られたポリマースラリーを大量のメタノール中に投入した後、

濾過により回収し、さらにイソブチルアルコール/塩酸溶液で触媒成分の除去を行なった。その後80℃、200~300 mmHgで1晩減圧乾燥したところ、示差走査熱量計によって測定した融点 $[T_m]$ が133℃であり、GPCによって測定した M_v/M_n が2.37であり、135℃デカリン中で測定した $[\eta]$ が2.96 dl/gであり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.2重量%のポリプロピレン29.0 gが得られた。

参考例 2

参考例1において、さらに1-ブテン0.1モルを加えた以外は、参考例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が2.2モル%であり、 $[T_m]$ が124℃であり、 M_v/M_n が2.41であり、 $[\eta]$ が3.02 dl/gであり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.3重量%であるポリマー27.5 gが得られた。

参考例 3

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレーブに室温下トルエン500 mlを装入し、プロピレンガスを飽和させた。次にメチルアルミノオキサンをAℓ原子換算で10ミリグラム原子、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 2.5×10^{-3} ミリモル添加した。プロピレンガスを連続的に供給しながら全圧7 kg/cm²Gの下に70℃で2時間重合を行なった。その後の操作は参考例1と同様に行なったところ、 $[T_m]$ が129℃であり、 M_v/M_n が2.42であり、 $[\eta]$ が1.15 dl/gであり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.88重量%のポリプロピレンが158 g得られた。

実施例 1

200 mlのガラス製フラスコに参考例1で得られたポリマー20 gとデカン50 mlとを仕込み、170℃で溶解した。次いで無水マレイン酸2.8 gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド0.28 gとを添加し、6時間加熱反応させた。

引き続き130℃まで降温し、大量のアセトン中でポリマーを析出させた。析出したポリマーをもう一度デカンに溶解し、再び大量のアセトン中で析出させた。得られたポリマーを100℃、5 mm Hgの減圧下に5時間乾燥した。このようにして得られた無水マレイン酸グラフト変性プロピレン重合体は、無水マレイン酸グラフト量が100gの変性重合体中に2.4gであり、 $[\eta]$ が1.23 dl/gであり、 M_v/M_n が2.20であり、 T_g が131℃であった。

実施例2～3

表1に示した条件以外は、実施例1と同様に行なった。

結果を表1に示す。

表 1

実施例	プロピレン系重合体 (g)	無水マレイン酸 (g)	ジ-tert-ブチルペルオキド (g)	グラフト量 (g/100g・変性重合体)	$[\eta]$ (dl/g)	M_v/M_n	T_g (℃)
1	20	2.8	0.28	2.4	1.23	2.20	130
2	20	4.0	0.40	3.5	1.09	2.13	120
3	25	2.0	0.20	1.7	0.63	2.01	126

〔評価法〕

実施例 1 ～ 3 で得られた変性プロピレン系重合体の沸騰トリクロロエチレンへの溶解性および沸騰 n-ペンタン可溶分量について調べた。

結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	沸騰トリクロロエチレン不溶分量 (重量%)	沸騰 n-ペンタン可溶分量 (重量%)
1	0	0.3
2	0	0.5
3	0	1.4

代理人 弁理士 鈴 木 俊 一 郎

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.